

# 改良Lely法によるSiC単結晶育成と結晶性評価の研究

著者	高橋 淳
号	1765
発行年	1997
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10572">http://hdl.handle.net/10097/10572</a>

氏 名	たかはし じゅん 高 橋 淳
授 与 学 位	博 士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成9年6月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	平成元年3月 東北大学大学院理学研究科物理学専攻前期課程 修了
学 位 論 文 題 目	改良 Lely 法による SiC 単結晶育成と結晶性評価の研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 一色 実 東北大学教授 福田 承生 東北大学教授 須藤 建 東北大学教授 丸山 公一

## 論文内容要旨

本論文は、改良 Lely 法による炭化珪素半導体 (SiC 半導体) のバルク単結晶育成と育成結晶の結晶性評価に関する研究成果をまとめたものであり、全5章から構成されている。

以下に各章ごとに内容を要約する。

### 第1章 序論

SiC 半導体はシリコン半導体を上回る優れた電氣的・材料学的特性を有することより、現在、電力用デバイスや高温用デバイス材料としての応用が進められている。また、SiC 結晶は GaN 薄膜基板として非常に適した構造的特性をもつことから、GaN 系青色半導体レーザー用基板としての適用が検討されている。SiC の優れた特性は以前より知られていたが、大型・良質の単結晶の育成が困難であったためにデバイス応用が妨げられていた。しかし近年になって、良質のエピタキシャル薄膜結晶の製造が可能になり、またデバイスプロセス技術の進展もあり、実用 SiC 半導体デバイスの実現に向け、大面積・高品質の SiC 単結晶ウェハの開発が必須となっている。

本研究で採用した改良 Lely 法は、1978 年にソ連の Tairov らによって開発された気相成長法であり、SiC 粉末原料を Ar ガス雰囲気中で 2200℃ 以上に加熱して昇華させ、SiC 種結晶基板上に再結晶化させる方法である。この方法は現在、大型化が可能な唯一の SiC バルク成長法であるが、非常に高温での2元素種からなる気相成長であることから単結晶成長が難しく、大型かつ良質の単結晶育成が阻まれていた。以上の経緯から、高性能デバイスの作製に有用な、大型かつ良質で伝導性制御された SiC 単結晶を育成することを本研究の目的とする。

### 第2章 実験方法

本研究では、高周波誘導加熱方式を採用し、温度制御と圧力制御が可能な単結晶育成装置を使用した。黒鉛坩堝内の上部に SiC 単結晶からなる種結晶を配置し、下部に研磨剤用 SiC 結晶粉末を原料として封入し、

種結晶方向に負の温度勾配を設けることにより、単結晶育成を行った。また、伝導型制御を目的に、 $N_2$  ガス導入による N ドーピング、 $B_4C$  粉末添加による B ドーピングを行った。

育成結晶の結晶性評価は、欠陥エッチング法、X 線トポグラフィー、TEM 観察などによる構造欠陥評価、Raman 散乱測定、紫外線励起発光などによるポリタイプ評価、ホール測定、光透過スペクトル測定などによる電気特性、光学特性評価により行った。

### 第 3 章 <0001>方向への単結晶育成と結晶性評価

本章では、種結晶に  $SiC\{0001\}$  ウェハを使用した<0001>方向への単結晶育成と育成結晶の評価結果について述べる。

先ず最初に、原料ガス輸送過程を考察し、制御圧力の成長速度依存性の実験から、原料ガス拡散輸送を利用した成長シーケンスを作成した。

改良 Lely 法では、成長中、育成単結晶周囲に多結晶が発生し口径拡大が妨げられてしまう問題があった。入手できる種結晶は最大でも 10mm 程度と小さいため、制御性良く口径を拡大する大型化技術が必要とされた。本研究では周囲の多結晶の発生を抑制し口径拡大を図る坩堝構造を考案設計し、加えて最適な育成条件を実現することによって単結晶大型化のための基礎技術を確立した。また  $SiC$  は結晶構造の異なる多種のポリタイプが存在し、結晶成長ではこれらが c 軸を共有し共存するポリタイプ混在が問題となっていた。目的とする  $SiC$  単結晶は単一のポリタイプであることが求められるため、所望のポリタイプ (6H 形、4H 形) を異種ポリタイプの混在なく成長させる制御法が必要となる。基礎実験により、成長ポリタイプは育成温度、種結晶面極性、成長表面 (固気界面) 形状に影響されることを突き止めた。これより、成長表面形状の制御を行い成長ポリタイプ単一化を図る二段階成長を考案し、6H 形及び 4H 形の単一ポリタイプ成長を実現した。この成長法と大型化技術を組み合わせ、当時としては最大級の 1.5 インチまでの 6H- $SiC$  及び 4H- $SiC$  単結晶育成を実現した。

$SiC$  は極性結晶であり、 $\{0001\}$  ウェハの二つの面、即ち  $(000\bar{1})C$  面と  $(0001)Si$  面では表面の化学的性質が異なっている。これらの面上に結晶を育成した際、育成結晶の電気的特性において大きな違いがみられた。アンドープ C 面成長結晶は n 型で  $10^{17}cm^{-3}$  台のキャリア濃度を有する低抵抗 ( $0.3\Omega cm$ ) を示したのに対し、アンドープ Si 面成長結晶では同じ原料と成長条件にも関わらず、p 型で  $10^{14}cm^{-3}$  台の非常に高抵抗 ( $>1000\Omega cm$ ) を示した。SIMS 分析から、C 面成長では C 原子を置換しドナーとなる N 原子の取り込み率が高いのに対し、Si 面成長では Si 原子を置換しアクセプターとなる B 原子や Al 原子の取り込み率が高く、さらに N 原子のそれは著しく低くなることを突き止めた。この取り込み濃度の大小により伝導型とキャリア濃度が決まること、高抵抗を示すのは B アクセプターの準位が価電子帯上約 340meV と非常に深いことによることを明らかにした。この面極性による不純物取り込み率の違いを利用することにより、育成結晶の不純物 (N, B) ドーピングをより有効に行い、幅広い範囲の伝導性制御を可能とした。

育成結晶に含まれる構造欠陥はエッチング法と X 線トポグラフィーにより詳しく調べられた。切り出した  $\{0001\}$  オフウェハを熔融 KOH 中でエッチングすると、3 種類のサイズの六角形状と貝殻形状のエッチピットが発生した。六角形エッチピット密度は大型:  $10^2cm^{-2}$  台、中型:  $10^4cm^{-2}$  台、小型:  $10^4cm^{-2}$  台であり、貝殻エッチピットの密度は  $10^4cm^{-2}$  台であった。大型エッチピットは、ウェハを貫通する直径数  $\mu m$  の中空状欠陥 (マイクロパイプ) の出口に発生していた。成長表面の渦巻ステップとエッチピットの関係から、マイク

ロパイプは非常に大きなバーガーズベクトルを持つ螺旋転位がhollow coreを形成したものであると考えた。一方、中型のエッチピットは単位格子サイズのバーガーズベクトルを有する螺旋転位に対応し、またウェハ全面に観察された小型のエッチピット列は刃状転位からなる転位壁（小傾角境界）であると結論づけた。さらに、貝殻エッチピットは基底面上の滑り転位に対応することを示した。育成結晶はサブグレイン構造を有していること、また成長中のポリタイプ混在が欠陥発生の一つの原因であることを明らかにした。

#### 第4章 <0001>に垂直な方向への単結晶育成と結晶性評価

本章では、本研究で初めて行った<0001>に垂直な方向への単結晶育成と育成結晶の評価結果について述べる。この成長法では $\{1\bar{1}00\}$ と $\{11\bar{2}0\}$ ウェハを種結晶として使用し、 $[1\bar{1}00]$ 、 $[11\bar{2}0]$ 方向への単結晶育成を行った。

<0001>方向への成長において必ず発生したマイクロパイプはSiCダイオードの電氣的リークをもたらす致命的な欠陥であり、その低減が強く望まれていた。本研究では欠陥低減による高品質化を目指し、結晶成長論的な考察から<0001>に垂直方向への成長を考案し、実際に、従来成長では不可避であったマイクロパイプの発生を完全に抑制できることを初めて示した。この成長では、成長ポリタイプや他の構造欠陥、電気特性などの点においても、従来の<0001>成長と大きく異なることを示した。

ポリタイプはc軸方向（<0001>方向）への原子積層の違いによって説明される。従って、<0001>に垂直な方向に結晶が成長する場合には、種結晶のポリタイプ構造が完全に引き継がれていく。このことを紫外線励起発光測定により明らかにした。この方式の成長では成長温度等に影響されず常に種結晶と同じポリタイプが成長し、ポリタイプ混在は完全に防止されることが明らかにされた。

$\{0001\}$ オフウェハを切り出しエッチングにより調べたところ、マイクロパイプに対応するエッチピットは全く存在せず、基底面上の滑り転位を示す貝殻エッチピットだけが $10^5\text{cm}^{-2}$ 台の密度で現れた。さらに種々の方位に切り出したウェハをX線トポグラフィーとロックングカーブ測定により調べ、育成結晶には成長方向に伸びた基底面上の刃状転位と小傾角粒界が存在していることを明らかにした。一方で、この結晶には<0001>成長結晶中に高密度に存在した螺旋転位は全く観察されず、<0001>方向への成長で支配的であった渦巻成長がこの系では起こり得ず、成長様式の違いによりマイクロパイプの発生が抑制されることが明らかになった。

育成結晶に含まれる構造欠陥の種類と密度は結晶成長方向に大きく依存した。観察された構造欠陥はほとんど全てが結晶成長中に形成されたgrow-in-type欠陥であり、欠陥形成が結晶成長と強く関係している。成長初期の熱歪や種結晶に存在する歪が、各成長方向特有の格子歪緩和プロセスを経て、これらの構造欠陥を形成するものと考えた。ここでは各成長方向特有の格子歪緩和プロセスを考察し、<0001>成長特有の欠陥であるマイクロパイプの生成機構について論じた。

<0001>に垂直な方向の成長では、従来の<0001>成長結晶でほとんど観察されなかった積層欠陥が成長中に発生していることが示された。この積層欠陥は基底面上に存在し、基底面を横切る方向への抵抗率の増大、即ち異方性の増大として電気特性に影響を及ぼすことが明らかにされた。この異方性は①低温ほど大きくなること、②p型結晶では積層欠陥の存在に拘らず増大を示さないことから、積層欠陥と他の欠陥の複合欠陥がアクセプター型にイオン化しキャリアの散乱源として働いていると推測した。また、この異方性の大きさ、即ち積層欠陥の密度は特に6H形の $[1\bar{1}00]$ 成長結晶で著しく高く、6H形 $[11\bar{2}0]$ 成長及び4H形 $[1\bar{1}00]$ 成長では

発生が少なくなった。この実験結果から、(11 $\bar{1}$ 00)面上の積層欠陥発生機構について成長素過程に基づくモデルを提案した。

## 第5章 結論

本研究の成果として次の点が上げられる。

- ①大型化を妨げる要因の解決策を見出し、単結晶大型化のための基礎技術を確立した。
- ②ポリタイプ制御を行い、6H-SiC 及び 4H-SiC 単結晶育成を可能とした。
- ③不純物取り込み率における面極性依存性を明らかにし、幅広い伝導性制御を可能とした。
- ④育成結晶中に含まれる構造欠陥種類と分布を明らかにし、欠陥発生原因と欠陥形成機構を考察した。
- ⑤<0001>に垂直な方向へ育成する成長法を考案し、マイクロパイプ欠陥の完全な抑制と積層欠陥の低減を実現した。

以上の研究により、SiC 単結晶育成の課題であった大型化と良質化を大幅に進展させる指針を得た。

## 審査結果の要旨

S i C半導体はシリコン半導体を上回る優れた電氣的・材料的特性を有することから、電力用デバイスあるいは高温用デバイス材料として期待されている。また、S i C結晶はG a N薄膜用基板として非常に適した構造的特性を有することから、G a N系青色半導体レーザ用基板としても注目されている。これらの応用には大面積かつ高品質のS i C単結晶ウェハが必要である。本論文は、従来困難であったポリタイプおよび欠陥の制御を可能にし、昇華法により伝導型制御された高品質S i Cバルク単結晶の成長に成功した経過を纏めたもので、全5章よりなる。

第1章は、序論であり本研究の背景と目的を述べている。

第2章は、実験方法で、本論文で採用した結晶成長法、不純物添加法および評価法の詳細を述べている。

第3章では、種結晶にS i C {0 0 0 1} ウェハを使用した<0 0 0 1>方向への単結晶育成と評価の結果について述べている。成長速度の制御圧力依存性の実験を行い原料ガス輸送過程を考察し、ガス拡散輸送を利用した成長シーケンスを確立した。また、成長機構の詳細な検討から大型化を阻害するポリタイプの発生は育成温度、種結晶面極性および成長表面の形状に影響されることを明らかにし、ポリタイプ制御法を確立した。その結果、4 H型および6 H型S i C単結晶の成長を可能にした。さらに、不純物取り込みの成長表面の極性依存性を見だし、伝導型制御を可能にするとともに、エッチング法とX線トポグラフィーにより、4種類の構造欠陥の存在およびその成因を明らかにした。特にウェハを貫通する直径数ミクロンの中空欠陥（マイクロパイプ）が結晶の<0 0 0 1>方向への成長で支配的な渦巻成長機構と関連づけられることを明らかにしている。

第4章では、第3章の結果を基に、マイクロパイプの抑制と、より完全なポリタイプ制御を行うため、{1 1 2 0} および{1 1 0 0} 基板を用いて<0 0 0 1>方向に垂直な成長を行っている。その結果、<0 0 0 1>成長で認められた螺旋転位が観察されず、マイクロパイプの発生も認められなかった。さらに、基板のポリタイプが完全に成長結晶に引き継がれることを初めて見いだした。また、育成結晶に含まれる構造欠陥の種類と密度は結晶成長方向に依存すること、観察された欠陥は成長中に発生したものであることを明らかにした。<0 0 0 1>に垂直な方向への成長の場合、<0 0 0 1>方向成長ではほとんど認められなかった積層欠陥の発生が観察され、その電気特性に与える影響についても明らかにした。また、積層欠陥発生のポリタイプおよび成長方向依存性を考察することにより、積層欠陥発生機構についてもモデルを提案し、積層欠陥密度の低減を可能にした。

第5章は総括であり、本研究で得られた成果を要約している。

以上、要するに本論文は、ポリタイプおよび結晶欠陥の制御された実用に足る大きさの高品質S i C単結晶の成長法を確立したもので、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。